

(51) Int.Cl.⁷

B 4 1 N 10/04

識別記号

F I

B 4 1 N 10/04

テマコード (参考)

審査請求 有 請求項の数 1 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平11-234029
 (62) 分割の表示 特願平4-162931の分割
 (22) 出願日 平成4年6月22日 (1992.6.22)

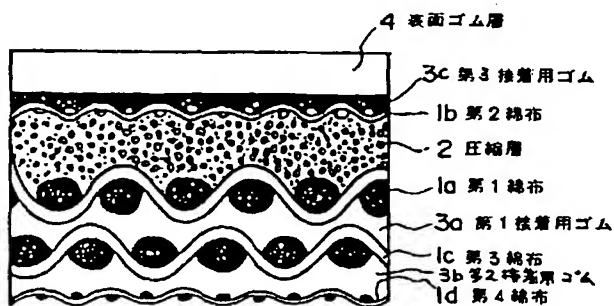
(71) 出願人 000142436
 株式会社金陽社
 東京都品川区大崎1丁目3番24号
 (72) 発明者 箇部 三郎
 東京都品川区大崎1丁目3番24号 株式会
 社金陽社内
 (72) 発明者 小川 吉治
 東京都品川区大崎1丁目3番24号 株式会
 社金陽社内
 (72) 発明者 田口 実
 東京都品川区大崎1丁目3番24号 株式会
 社金陽社内
 (74) 代理人 100058479
 弁理士 鈴江 武彦 (外5名)

(54) 【発明の名称】 圧縮性ゴムブランケットの製造方法

(57) 【要約】

【目的】 本発明は、特別な工程や複雑な設備を必要とすることなく、最終製品でもセルをマイクロバルーンによって構成しえることを主要な目的とする。

【構成】 少なくとも二層の補強層を含む圧縮性ゴムブランケットの製造方法であって、第一の補強層1aの上に耐油性ゴム配合物に熱変形温度が120℃以上でかつ40Kg/cm²の耐圧性を有するメタアクリロニトリルとアクリロニトリルの共重合体のマイクロバルーン11を内包させてなるゴム糊をコーティングし、その上に第二の補強層1bを積層し、さらにこの第二の補強層1bの上に表面ゴム層4を積層し、これらを一度の加硫処理で一体に成形することを特徴とする圧縮性ゴムブランケットの製造方法。



Applicants: Yoshiharu Ogawa and Hiroshi Koriyama
 Title: Method Rubber Blanket for Offset Printing
 U.S. Serial No. not yet known
 Filed: June 25, 2003
 Exhibit 2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも二層の補強層を含む圧縮性ゴムブランケットの製造方法であって、第一の補強層の上に耐油性ゴム配合物に熱変形温度が120℃以上でかつ40Kg/cm²の耐圧性を有するメタアクリロニトリルとアクリロニトリルの共重合体のマイクロバルーンを内包させてなるゴム糊をコーティングし、その上に第二の補強層を積層し、さらにこの第二の補強層の上に表面ゴム層を積層し、これらを一度の加硫処理で一体に成形することを特徴とする圧縮性ゴムブランケットの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、圧縮性ゴムブランケットの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、圧縮性ゴムブランケットとしては、例えばNew Developments in Offset Blanket s. Prof. Print., Vol. 22. no. 6, Nov. / Dec. 1978, pp 2~7 (従来技術1)が知られている。この圧縮性ゴムブランケットは、N. G. Chamberlainによればスマッシュ・レジスタンスを向上させるために開発されたもので、機能的には印刷機の版胴や圧胴に接触して回転する場合に垂直方向への圧縮が起こり、横方向への隆起が起こらないと述べている。前記圧縮性ゴムブランケットの圧縮層の作り方としては、(1)含浸紙を使う方法、(2)塩の溶出法、(3)発泡剤法、及び(4)マイクロバルーン法の4種類ある。

【0003】特公昭52-7371号(英国特許1327758)公報(従来技術2)には、弾性重合体中に圧力に対して弾力性及び／又は圧壊性を呈するマイクロバルーンを混入することにより実質上全てが閉じているセル、即ち独立気泡を形成する方法が開示されている。前記公報には、前記マイクロバルーンとしてガラス、フェノール樹脂、炭素あるいは熱プラスチック材料、特にアクリロニトリルと塩化ビニリデンの共重合体が適切であることが開示されている。また、前記公報には、ブランケットが140℃で90分間加硫することにより作られることが開示されている。

【0004】特公昭61-52800号公報(従来技術3)には、アクリロニトリルと塩化ビニリデンの共重合体を用いることが開示されている。この改良方法としては、未加硫の圧縮性ゴムシートを約9メガrad以下の電子線を照射して、不完全に加硫してマイクロバルーンを固定した後にドラムに巻き、加圧、加熱して加硫する二工程の加硫方法が提案されている。

【0005】米国特許4770928(従来技術4)には、アクリロニトリルと塩化ビニリデンとの共重合体からなるマイクロバルーンをエラストマー材料中に混入してなる圧縮層中間体を、マイクロバルーンの溶融しない

温度、即ち約110F(43℃)~170F(77℃)で1~12時間加硫してマイクロバルーンをエラストマー材料内に固定することが開示されている。上記公報の場合、低温で加硫させるため、特殊な超加硫促進剤であるジチオカルバメートを使用することが必須条件となっている。また、上記公報では、加硫した圧縮層中間体に更に布及び表面ゴム層をつけた後に本加硫を132℃~160℃の温度で行い最終製品を得る、即ち二工程としていることが特徴となっている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上述した従来技術によれば、以下に述べる問題点を有する。

【0007】(イ)従来技術1:上記(1)、(2)の方法によるブランケットは、気孔が連続した構造となっている。そのため、印刷中に使用される湿し水や洗浄剤がブランケットの圧縮層中に浸透し、その部分が厚くなり過圧となり、破れや印刷物のアミ点の太りなどの印刷障害を引き起こす。

【0008】上記(3)の方法による圧縮層の製造は、未加硫ゴム配合物中に有機発泡剤を混入してシート状とし、一定温度に加熱し、ゴムの加硫と発泡(スポンジ化)を行なう方法である。この方法の欠点は、ゴムの加硫と発泡が加熱によって同時に進行するために気泡のサイズバラツキが生じ、その結果ブランケットの圧縮性がバラつくことである。また、ドラムに巻き付けて加熱し加硫と発泡を行なわせると、下巻きと上巻きの部分とでは巻き圧に差が生じる。特に下巻き部は圧力が高いため、発泡が起こりにくく、十分な圧縮性が得られにくい。また、上巻き部は逆に圧力が十分にかからないため、気泡の成長が早くおこるため、粗大な気泡となり、圧縮性が大きすぎて印刷機に取り付けて印刷すると印圧不足となる。

【0009】(ロ)従来技術2:加硫用ドラムに巻き取られ、加熱して加硫する工程中にマイクロバルーンが溶融、破壊され圧縮層の厚みのバラツキを生じ、印刷適性のバラツキの大きな原因となる。

【0010】(ハ)従来技術3:アクリロニトリルと塩化ビニリデンの共重合体からなるマイクロバルーンは通常の加硫温度では溶融、破壊してしまうため、未加硫の状態のゴムシートを約5メガrad以下の電子線を照射して不完全に加硫してマイクロバルーンを固定する。しかる後に、ドラムに巻き付けて再度加硫する二工程の方法である。従って、二工程で不経済であると同時に、高価で危険な特殊な設備を必要とする方法である。

【0011】(ホ)従来技術4:アクリロニトリルと塩化ビニリデンの共重合体からなるマイクロバルーンは、通常の加硫温度である120~150℃では溶融してしまうため、その製造方法を二工程に分けている。そのため、工程の複雑化やコストアップとなっている。また、この技術は、超加硫促進剤であるジチオカルバメートを

使用しマイクロバルーンの溶融しない温度でゴムを加硫し固定化する方法であり、このことはマイクロバルーンを混合したゴム糊が室温においても不安定であることを意味する。即ち、ゴム糊を製作中及び保存中に早期加硫を起こす危険性を伴う。

【0012】本発明は上記事情に鑑みてなされたもので、特別な工程や複雑な設備を必要とすることなく、最終製品でもセルをマイクロバルーンによって構成しえる圧縮性ブランケットの製造方法を提供することを目的とする。

【0013】

【課題を解決するための手段】本願発明は、少なくとも二層の補強層を含む圧縮性ゴムブランケットの製造方法であって、第一の補強層の上に耐油性ゴム配合物に熱変形温度が120℃以上でかつ40Kg/cm²の耐圧性を有するメタアクリロニトリルとアクリロニトリルの共重合体のマイクロバルーンを内包させてなるゴム糊をコーティングし、その上に第二の補強層を積層し、さらにこの第二の補強層の上に表面ゴム層を積層し、これらを一度の加硫処理で一体に成形することを特徴とする圧縮性ゴムブランケットの製造方法である。

【0014】本発明において、圧縮層となる耐油性ゴムに加えるマイクロバルーンの量は、印刷機械の種類や印刷物によって変わるが、耐油性ゴム100重量部に対して5～40重量部が好ましく、望ましくは10～30重量部である。ここで、混入するマイクロバルーンの量は完成したブランケットの性能、特に圧縮性に影響を与える。つまり、少量の場合は空隙率が小さく、圧縮性は小

さい。逆に、量が増えるに従って圧縮性は大きくなる。

【0015】本発明において、マイクロバルーンの直径は30～100μmが好ましい。ここで、マイクロバルーンの直径もブランケットの圧縮性に影響を与える。つまり、あまり細かいとセルを形成する壁の厚みが厚くなり、圧縮性が不十分となる。逆に、あまり大きすぎると壁の厚みが薄くなり、圧縮性が過大（軟らかすぎ）となる。

【0016】本発明において、マイクロバルーンを形成する材質は、メタアクリロニトリルとアクリロニトリルの共重合体が最も好ましい。本発明者らはこの材質を選択するに当たって次のような比較試験を行なった。即ち、まず（a）塩化ビニリデンとアクリロニトリルの共重合体、（b）メチルメタアクリレートとアクリロニトリルの共重合体、及び（c）メタアクリロニトリルとアクリロニトリルの共重合体の三種の材質からなるマイクロバルーンを用意した。なお、これらの材質はいずれもイソブタンあるいはイソペンタンを膨脹剤として内包している。次に、これらの3種のマイクロバルーンを80℃、90℃、100℃、110℃、120℃、130℃、140℃、150℃、160℃に温度調節したオープン内に1時間放置した後、顕微鏡で観察しマイクロバルーンが溶融、破壊しているかあるいは異常がないかを観察した。その結果、下記「表1」に示すようなデータが得られた。

【0017】

【表1】

マイクロバルーン の 材質	オープン内温度 (℃)								
	80	90	100	110	120	130	140	150	160
(a)	○	○	○	△	×	×	×	×	×
(b)	○	○	○	△	×	×	×	×	×
(c)	○	○	○	○	○	○	○	○	○

但し、材質（a）：塩化ビニリデンとアクリロニトリルの共重合体

材質（b）：メチルメタアクリレートとアクリロニトリルの共重合体

材質（c）：メタアクリロニトリルとアクリロニトリルの共重合体

○：異常なし

△：一部破壊

×：完全に破壊

【0018】上記「表1」により、材質（a）と材質（b）からなるマイクロバルーンの場合は、100℃までは安定であるが、110℃になると一部にマイクロバルーンの溶融、破壊が見られ、これ以上の温度では完全に溶融、破壊していることが明らかである。このことは、一般に行われているゴムの加硫温度である120℃～

150℃で加硫を行なうと、マイクロバルーンは溶融、破壊してしまうことを意味する。これに対し、材質

（c）からなるマイクロバルーンの場合は、熱に対する安定性が極めて高く、一般に行われる加硫温度に十分に耐えられることが判明した。

【0019】ところで、材質（a）からなるマイクロバ

ルーンは、熱変形温度が100℃以下である。このために、熱変形温度以下で一旦加硫しマイクロバルーンをゴム中に固定する必要がある。そして、再度表面ゴム層等を形成し、今度は更に高い温度で加硫することになる。しかし、高い温度で加硫すると、マイクロバルーンは溶融してしまい、最終的にはマイクロバルーンはセル中には残存しないことになる。従って、材質(a)や材質(b)を用いた圧縮層のセルは最終的にはゴム膜によって形成されていることになる。

【0020】これに対し、材質(c)を用いたマイクロバルーンを内包した圧縮層を用いた圧縮性ゴムブランケットは、マイクロバルーンの熱変形温度が高く、ゴムの加硫温度で溶融しないため、最終製品でもセルはマイクロバルーンによって形成されることになる。

【0021】上記した差異は耐圧性の差となって現れてくる。実際、材質(a)によるマイクロバルーンと材質(c)によるマイクロバルーンを用いて2種類の圧縮性ブランケットを作り、印刷試験を行なって耐圧性を比較した。即ち、印圧を0.1mmに設定し、厚み0.05mmの印刷用紙に幅1cm、厚さ0.25mmの紙を張り付け、部分的に過圧の部分の設けて印刷した。

【0022】その結果、過圧の箇所は凹みを生じ、その部分のインキ濃度は低下した。その後、通常の厚み0.05mmの紙で印刷を続け、何枚目で正常な濃度に戻るかを調べた。その結果、材質(a)によるマイクロバルーンによって作られたブランケットは20枚目の印刷で正常なインキ濃度となった。これに対し、材質(c)によるマイクロバルーンによって作られたブランケットは、5枚目で正常なインキ濃度に戻った。即ち、本発明によるブランケットはセルの復元性が極めて優れていることが判明した。これは、加硫によってマイクロバルーンの壁が溶融しないで、残存しているためと思われる。

【0023】次に、マイクロバルーンの耐圧性について説明する。

【0024】一般に、オフセット印刷では、ブランケットの元の厚さに対して、0.1mm~0.15mmの圧縮を受けて高速で版胴及び圧胴と接触回転する。ここで、テンシロン(オリエンテック社製圧縮試験機)で1.9mmの厚さのブランケットを0.1mm圧縮する時の応力は一般に3~5Kg/cm²である。また、0.15mm圧縮する時の応力は、5~10Kg/cm²である。これらの応力はブランケットの品種によって異なる。ところで、ブランケットは、印刷中に紙が切れてブランケット胴に巻き付き、非常に過圧となることがある。このような時は、おそらく40Kg/cm²程度の応力を受けることになる。このような時には、耐圧性のない例えばガラスバルーンなどはバルーンが容易に破壊し、バルーンを取り巻くゴムまでもが破壊されてしまうことになる。耐圧性の劣るこのようなガラスバルーンでは、過大な圧力がかかった場合には、その部分に

永久的な凹みを生じて復元せず、印刷物にムラを生じ不良となる。

【0025】ブランケットを製造するには、耐インキ性を有するゴムに硫黄、加硫促進剤、補強剤、軟化剤及び加工助剤等を練りロール等で十分に混合し、しかる後ゴムの良溶媒に溶解することが必要となる。ゴム糊にマイクロバルーンを混合し、スプレッター(糊引機)で織布の上にコーティングする。耐インキ性を有する最も一般的なゴムとしては、例えばNBR(アクリルニトリルブタジエンラバー)やクロロプレンゴムが挙げられる。これらのゴムの一般的な溶媒としては、例えばM. E. K(メチルエチルケトン)が挙げられる。従って、圧縮層を形成するマイクロバルーンはこの溶媒に耐えなければならない。そこで、上記材質(a)、(b)、(c)をM. E. Kに4時間浸けておいたところ、材質(c)を除いて溶解してしまった。このことは、ゴム糊の中でマイクロバルーンが溶解してしまい、気泡が形成されないことを意味する。従って、上記材質(c)によるマイクロバルーンのみが気孔を形成できることが判明した。

【0026】以上より、圧縮性ブランケットを作るための要件及び圧縮性ブランケットとしての性能を検証した結果、上記材質(c)によるマイクロバルーンによる圧縮層をもつ圧縮性ブランケットのみが下記要件を満たすことが判明した。

【0027】(1) 気泡を安定的に形成するためのマイクロバルーンの耐溶剤性

(2) ブランケットを加硫する温度に対する熱変形温度

(3) 印刷時における耐圧性

次に、圧縮性ブランケットの製造方法について説明する。図1は、圧縮性ゴムブランケットの概略断面図を示す。

【0028】(1) まず、第1綿布1aの上に圧縮層2となるゴム配合物を塗布し、第2綿布1bと貼り合わせる。なお、圧縮層2が塩の溶出法である場合には、ゴム配合物の中に一定量の粉碎塩を入れておく。

【0029】(2) そして、120℃~150℃の加硫缶に入れて4時間程度加熱し、ゴムを加硫させる。

【0030】(3) その後、温湯に浸けて塩を溶出させ、乾燥する。

【0031】(4) 次に、第1接着用ゴム3aを用いて第3綿布1cと貼り合わせる。

【0032】(5) 次に、第4綿布1dの上に第2接着用ゴム3bを用いて貼り合わせる。

【0033】(6) 次に、第3接着用ゴム3cを介して表面ゴム層4をコーティングする。

【0034】(7) 最後に、このようにしてできたブランケット材を離型紙と抱き合わせてドラムに巻きつけて加硫缶に導入し、再度120~150℃で加熱して加硫を完成させる。

【0035】

【作用】本発明によれば、メタアクリロニトリルとアクリロニトリルとの共重合体からなるマイクロバルーンは通常の加硫温度 120～150℃で熔融、破壊されないため、圧縮層となるゴム配合物に前記マイクロバルーンを混入し、一体にブランケットを形成した後、通常の加硫温度で 1 回の加硫工程で圧縮層の形成と表面ゴム層などの加硫を行なうことができる。従って、熱による綿布の劣化を防止することができる。

【0036】

【実施例】以下、本発明の実施例について説明する。

【0037】（実施例 1）まず、中高ニトリルゴム（NBR）100重量部に、イオウ、加硫促進剤、老化防止剤、補強剤、可塑剤を混合し、メチル・エチル・ケトンに溶解しゴム糊とした。次に、このゴム糊にメタアクリロニトリルとアクリロニトリルとの共重合体のマイクロバルーン（商品名：エクспанセル091DE、ノーベル・インダストリー社製）を20重量部加えてゴム糊を作成する。ここで、マイクロバルーンは予め加熱し、60μm程度の直径に膨脹させたものを用いた。また、加硫促進剤は、D、M（ジベンゾチアゾル、ジスルフィド）や M（2-メルカプトベンゾチアゾール）などのごく普通のものを用いた。前記ゴム糊は、加硫することにより多数のマイクロバルーンを含んだクッション性に富んだ圧縮層となるものである。次に、0.4mm程度の厚さの第1綿布1aに前記ゴム糊を0.35mmの厚さにコーティングする。そして、第2綿布1bを貼り合わせる。しかる後、第3綿布1c及び第4綿布1dをそれぞれ接着用ゴム3a、3bを介して貼り合わせる。最後に圧縮層となるべきゴム層に接した第2綿布1b上に接着用ゴム3cを塗布した後、表面ゴム層4としてニトリルゴム配合物をシート状として積層する。全体の厚さは、およそ2.1mm位にする。

【0038】このようにして作った未加硫の圧縮性ゴムブランケットを金属性のドラムに巻き付けて、外側に150℃の蒸気を導入した2重缶の内側に入れ、6時間加熱して加硫を完了させる。冷却した後、240メッシュのサンドペーパーで表面ゴム層を研磨し、1.9mmの厚さとする。

【0039】上記実施例1によれば、メタアクリロニトリルとアクリロニトリルとの共重合体からなるマイクロバルーン11は通常の加硫温度120～150℃で溶

記マイクロバルーン11を混入し、一体にブランケットを形成した後、通常の加硫温度（即ち120～150℃）で1回の加硫工程で圧縮層2の形成と表面ゴム層4などの加硫を行なうことができる。従って、熱による綿布の劣化を防止することができる。

【0040】事実、このようにして作ったブランケットの断面を顕微鏡で観察すると、前記圧縮層2は図2のようにマイクロバルーン11の壁12にとりかこまれた空隙13が形成されているのが確認された。なお、図中の14はゴム層である。

【0041】（実施例2）実施例1においては、耐油性合成ゴムとして中高ニトリルゴム（N、B、R、アクリルニトリル量33%）を用いたが、実施例2においてはその代りに高ニトリルゴム（N、B、R、商品名ニポール1031、日本ゼオン社製、アクリルニトリル量41%）を用いて実施例1と同様にして圧縮性ゴムブランケットを作成した。前記高ニトリルゴムは耐油、耐溶剤性が強いいため、ゴム糊を作成する場合にトルエンには溶解せず、メチルエチルケトン（M、E、K）などの強溶剤でないとゴム糊とならない。前記高ニトリルゴムを採用する利点は、印刷機に取り付けて印刷に供する場合にインキを洗い出す場合に使われる洗浄剤に強い耐性を示すことである。

【0042】実施例2に係る圧縮性ゴムブランケットをオフセット輪転機で使用したところ、圧縮層への洗浄剤の侵入は全く見られず、6ヶ月の長期間にわたり使用できた。これに対し、従来のブランケットの寿命は1ヶ月程度であった。

【0043】

【発明の効果】以上詳述した如く本発明によれば、特別な工程や複雑な設備を必要とすることなく、最終製品でもセルをマイクロバルーンによって構成しえる圧縮性ゴムブランケットの製造方法を提供できる。

【図面の簡単な説明】

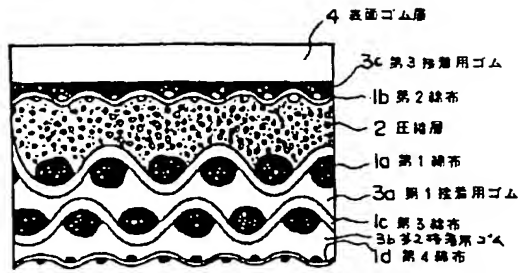
【図1】本発明の実施例によって得られた圧縮性ゴムブランケットの概略断面図。

【図2】図1の圧縮性ゴムブランケットを構成する圧縮層の部分拡大図。

【符号の説明】

1a、1b、1c、1d…綿布、2…圧縮層、3a、3b…接着用ゴム、4…表面ゴム層。

【図1】



【図2】

